

PATENT

41079

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of

Yoshihiro MAEDA et al.

Serial No.: *not yet received*

Filed: *herewith*

For: WATER-SOLUBLE POLYMER AND ITS
USE

JC922 U.S. PRO
09/703959
11/01/00

#2
D.C.
1-29-01

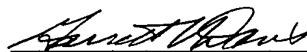
CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119, there is filed herewith certified copies of Japanese Application No. 11-324414, filed November 15, 1999, and Japanese Application No. 2000-124053, filed April 25, 2000, in accordance with the International Convention for the Protection of Industrial Property, 53 Stat. 1748, under which Applicants hereby claim priority.

Respectfully submitted,


Garrett V. Davis
Reg. No. 32,023

Roylance, Abrams, Berdo & Goodman, L.L.P.
1300 19th Street, N.W., Suite 600
Washington, D.C. 20036
(202) 659-9076

Dated: November 2, 2000

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JC922 U.S. PTO
09/703959
11/01/00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 1999年11月15日

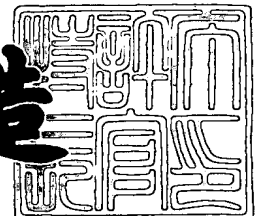
出 願 番 号
Application Number: 平成11年特許願第324414号

出 願 人
Applicant(s): 株式会社日本触媒

2000年 8月25日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3067611

00180 us

【書類名】 特許願

【整理番号】 K0007103

【提出日】 平成11年11月15日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08K 5/09
C11D 3/37
C08F220/02

【発明の名称】 特定の重合体含有してなる洗剤組成物

【請求項の数】 5

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内
【氏名】 前田 喜浩

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内
【氏名】 逸見 暁子

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内
【氏名】 山口 繁

【特許出願人】
【識別番号】 000004628
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号
【氏名又は名称】 株式会社日本触媒
【代表者】 会田 健二

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 008291
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 特定の重合体を含有してなる洗剤組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

必須成分として、カルシウムイオン捕捉能が 0.45 以上である重合体 A と高硬度水下におけるクレ－分散能が 0.65 以上である重合体 B を配合してなる重合体組成物で、その重合体組成物の物性が、カルシウムイオン捕捉能 0.40 以上且つ高硬度水下におけるクレ－分散能が 0.60 以上である事を特徴とする重合体組成物。

【請求項 2】

上記重合体組成物の配合割合が、カルシウムイオン捕捉能が 0.45 以上である重合体 A と、高硬度水下におけるクレ－分散能が 0.65 以上である重合体 B を、重量比で $A/B = 20/80 \sim 95/5$ の比率で混合してなる重合体組成物である請求項 1 記載の重合体組成物。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 記載の重合体組成物を用いてなる事を特徴とする洗剤組成物。

【請求項 4】

カルシウムイオン捕捉能が 0.45 以上である重合体 A と、高硬度水下におけるクレ－分散能が 0.65 以上である重合体 B を、重量比で $A/B = 20/80 \sim 95/5$ の比率で配合してなる洗剤組成物。

【請求項 5】

カルシウムイオン捕捉能が 0.45 以上である重合体 A と高硬度水下におけるクレ－分散能が 0.65 以上である重合体 B を重量比で $A/B = 20/80 \sim 95/5$ の比率で混合することにより、カルシウムイオン捕捉能 0.40 以上且つ高硬度水下におけるクレ－分散能が 0.60 以上である重合体組成物を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特定の重合体を含む洗剤組成物、及び該重合体を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来から、多くのカルボキシル基を有するアクリル酸系重合体、マレイン酸／アクリル酸系共重合体等は、カルシウムイオン捕捉作用およびクレ－分散作用を有することが知られている。アクリル酸系重合体の製造方法としては、特開昭62-270605、特開平5-239114等、またマレイン酸／アクリル酸系共重合体の製造方法としては、特開平5-247143、特公平3-2167、特公平3-14046、特許第2574144号等種々開示されており、これらの作用を向上させる工夫がなされている。また、これらポリカルボン酸系重合体は、前記作用を有する特徴を活かし、前記例示文献の他、特開平11-35989等非常に種々の文献により洗剤組成物として好適であると開示されている。

【0003】

然るに、マレイン酸／アクリル酸系共重合体は、非常に高いカルシウムイオン捕捉作用を有するものの、クレ－分散作用に関しては、特に水の硬度の高い条件下においては殆どその効果を示さない。また、アクリル酸系重合体では、高硬度水下におけるクレ－分散作用は有するが、カルシウムイオン捕捉作用に関しては非常に劣るものである。これは、一般的に、分子量が高いほど、カルシウムイオン捕捉作用は高くなるが、クレ－分散作用は低くなり、特に高硬度水下においては顕著に低くなる傾向にあり、また分子量が低いほど、クレ－分散作用は高くなるがカルシウムイオン捕捉作用は低くなる傾向にあるためである。従って、一方の性能を求めれば他方の性能が悪化するというジレンマに陥ってしまうという問題点を抱えていた。

【0004】

ところで、洗剤の主成分としては界面活性剤、特に主としてアニオン系の界面

活性剤が使用されている。このアニオン系の界面活性剤は、水中に硬度成分であるカルシウムイオンやマグネシウムイオン等が存在していると、これらと塩を形成し不溶化するため、洗浄力が顕著に低下する傾向にある。そのため、これら硬度成分を捕捉し、洗剤組成物の洗浄力を向上させるため、高いカルシウムイオン捕捉能有する重合体をビルダーとして添加している。また、泥汚れ、即ち無機粒子（クレイ）に対する分散作用、これは洗浄においては白布に対する再汚染防止作用として顕著に表れるが、これらに対する作用としては、ポリカルボン酸系重合体が非常に特徴あるものである。

【 0 0 0 5 】

そのため、カルシウムイオン等の硬度成分を捕捉する作用、及び無機粒子に対する分散作用の両者の性能を同時に求めることは、洗剤組成物の洗浄力を向上させるため、特に高硬度水下における洗浄力を高めるためには、非常に重要であり、従来より種々の工夫がなされている。

【 0 0 0 6 】

例えば、上記文献の例示のごとく、あるカルボキシル基を有する重合体においてその重合体の分子量や製法等の改善が試みられている。しかし、結果的には、一方の特徴は一定のレベルで抑えて他方の特徴を非常に活かすような重合体の設計とするか、或は両者の性能をバランス良く、即ち、両者ともある一定レベルの重合体の設計とする工夫が限界であり、必ずしも双方の特徴を高いレベルで活かすことはできていなかった。その結果得られる洗剤組成物として十分な効果を發揮しているとは必ずしも言えるものではなかった。

【 0 0 0 7 】

また、これらとは全く別に、特開平 1 1 - 1 0 0 5 9 2 には特定の 2 種以上の重合体を組み合わせてなる洗剤組成物が開示されている。しかし、これら組み合わせるべき個々の重合体の前記両性能に対する作用効果が規定されておらず、そのため、組み合わせることによって得られた重合体の混合物（すなわち重合体の組成物）においても前記両性能に対する作用効果が向上したとは言えるものではなく、両性能を同時に高いレベルにするという工夫はなされていなかった。従って、洗剤組成物として、特に高硬度水下においての洗浄力は十分ではなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

そこで発明者等は、洗剤組成物として、特に高硬度水下において、非常に高い洗浄力を有するためには、高いカルシウムイオン捕捉作用有し、且つ高硬度水下におけるクレ－分散作用も高レベルで有する重合体を見出すことが特に重要と考え鋭意検討を行った。その結果、それぞれ異なる特定の機能を有することを特徴とする2種の重合体を組み合わせることにより得られる重合体が、高カルシウムイオン捕捉作用を示し、且つ高硬度水下においても高いクレ－分散作用を有することを見出し、またこれら重合体を含有してなる洗剤組成物が高硬度水下においても非常に高い洗浄力を有することを見出した。

【0009】

従って本発明の課題は、高カルシウムイオン捕捉作用を示し且つ高硬度水下においても高クレ－分散作用を示す特定の重合体を含有してなる洗剤組成物、及び、それぞれ異なる特定の機能を有することを特徴とする2種の重合体を組み合わせることにより得られることを特徴とする該重合体の製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明は、以下の構成を提供する。

【0011】

①必須成分として、カルシウムイオン捕捉能が0.45以上である重合体Aと高硬度水下におけるクレ－分散能が0.65以上である重合体Bを配合してなる重合体組成物で、その重合体組成物の物性が、カルシウムイオン捕捉能0.40以上且つ高硬度水下におけるクレ－分散能が0.60以上である事を特徴とする重合体組成物。

【0012】

②上記重合体組成物の配合割合が、カルシウムイオン捕捉能が0.45以上である重合体Aと、高硬度水下におけるクレ－分散能が0.65以上である重合体Bを、重量比でA/B=20/80～95/5の比率で混合してなる重合体組成

物である請求項 1 記載の重合体組成物。

【0013】

③上記①または②記載の重合体組成物を用いてなる事を特徴とする洗剤組成物

【0014】

④カルシウムイオン捕捉能が 0.45 以上である重合体 A と、高硬度水下におけるクレ－分散能が 0.65 以上である重合体 B を、重量比で $A/B = 20/80 \sim 95/5$ の比率で配合してなる洗剤組成物。

【0015】

⑤カルシウムイオン捕捉能が 0.45 以上である重合体 A と高硬度水下におけるクレ－分散能が 0.65 以上である重合体 B を重量比で $A/B = 20/80 \sim 95/5$ の比率で混合することにより、カルシウムイオン捕捉能 0.40 以上且つ高硬度水下におけるクレ－分散能が 0.60 以上である重合体組成物を製造する方法。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下本発明である、特定の作用を有する重合体を少なくとも 2 種以上配合してなり、特定の洗浄作用能力を示す重合体組成物と、その重合体組成物を用いてなる洗剤組成物、及び特定の洗浄作用能力を有する該重合体組成物の製造方法について詳細に説明する。

【0017】

〔特定の作用を有する重合体を含有してなる洗剤組成物〕

本発明の洗剤組成物は、カルシウムイオン捕捉能 0.40 以上且つ高硬度水下におけるクレ－分散能が 0.60 以上である重合体を含有してなることを特徴とする洗剤組成物である。以下、重合体及び洗剤組成物について説明する。なお、カルシウムイオン捕捉能及び高硬度水下におけるクレ－分散能の決定方法、即ち測定方法については後述する。

【0018】

(重合体組成物)

本発明における重合体組成物は、カルシウムイオン捕捉能 0.40 以上且つ高硬度水下におけるクレ－分散能が 0.60 以上であることを特徴とする。

【0019】

これら両パラメータを満たすことにより、該重合体を含有してなる洗剤組成物は、低硬度水では勿論、高硬度水下においても非常に優れた洗浄力を発揮する。カルシウムイオン捕捉能 0.40 未満では、特に高硬度水下において、カルシウム等の硬度成分の捕捉が十分でなく、前述の通り、界面活性剤の不溶化を招き洗浄力が低下する恐れがあり好ましくない。また、高硬度水下におけるクレ－分散能が 0.60 未満では泥汚れ（無機粒子）に対する分散作用が十分でないため、特に白布の再汚染防止能が悪化する恐れがあり好ましくない。

【0020】

また、該重合体組成物は、上記特定のパラメータを満たせば、特に限定されるものではないが、好ましくは水溶性重合体、特に好ましくは水溶性ポリカルボン酸系重合体を 50 重量%以上含有してなる重合体組成物である。好ましくは水溶性重合体、特に好ましくは水溶性ポリカルボン酸系重合体を 50 重量%以上配合することで得られる重合体組成物である。

【0021】

さらに、これら重合体は、当然 1 種のみのも重合体からなっても良いが、前述の通り、現状レベルでは、1 種のみでは上記特定のパラメータを満たす重合体を得ることは難しく、好ましくは特定の 2 種以上の重合体を混合してなる重合体である。特定の 2 種以上の重合体を混合してなる重合体の製造方法については後述する。

【0022】

（洗剤組成物）

本発明における上記重合体組成物を用いてなることを特徴とする洗剤組成物は、該重合体組成物の配合量が洗剤組成物全体の 1～20 重量%であり、界面活性剤の配合量が洗剤組成物全体の 5～70 重量%であると好ましく、場合により酵素を 5 重量%以下の範囲で添加しても良い。

【0023】

該重合体組成物の配合量が1重量%未満であると添加効果が現れず、また20重量%を超えると、もはや添加した効果が洗浄力の向上につながらず経済的にも不利となり好ましくない。また、洗剤組成物の主剤である界面活性剤の量が上記の範囲を外れると、他の成分とのバランスが崩れ洗剤組成物の洗浄力に悪影響を及ぼす恐れがあり好ましくない。酵素を配合した場合、洗浄力の向上に寄与するが、5重量%を超えると、もはや添加した効果が現れず経済的にも不利となり好ましくない。

【0024】

界面活性剤としては、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、両性界面活性剤およびカチオン界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1つを使用することができる。アニオン界面活性剤としては、特には限定されないが、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルまたはアルケニルエーテル硫酸塩、アルキルまたはアルケニル硫酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、 α -スルホ脂肪酸またはエステル塩、アルカンスルホン酸塩、飽和または不飽和脂肪酸塩、アルキルまたはアルケニルエーテルカルボン酸塩、アミノ酸型界面活性剤、N-アシルアミノ酸型界面活性剤、アルキルまたはアルケニルリン酸エステルまたはその塩等を挙げることができる。

【0025】

ノニオン界面活性剤としては、特には限定されないが、例えば、ポリオキシアルキレンアルキルまたはアルケニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、高級脂肪酸アルカノールアミドまたはそのアルキレンオキサイド付加物、ショ糖脂肪酸エステル、アルキルグリコキシド、脂肪酸グリセリンモノエステル、アルキルアミンオキサイド等を挙げることができる。

【0026】

両性界面活性剤としては、特には限定されないが、例えば、カルボキシ型またはスルホベタイン型両性界面活性剤等を挙げることができ、カチオン界面活性剤としては、特には限定されないが、例えば、第4級アンモニウム塩等を挙げることができる。

【0027】

本発明における洗剤組成物に配合される酵素としては、プロテアーゼ、リパーゼ、セルラーゼ等を使用することができる。特に、アルカリ洗浄液中で活性が高いプロテアーゼ、アルカリリパーゼおよびアルカリセルラーゼが好ましい。

【0028】

さらに、本発明の洗剤組成物には、必要に応じて、公知のアルカリビルダー、キレートビルダー、再付着防止剤、ソイルリリース剤、色移り防止剤、柔軟剤、蛍光剤、漂白剤、漂白助剤、香料等の洗剤組成物に常用される成分を配合してもよい。また、ゼオライトを配合してもよい。

【0029】

アルカリビルダーとしては、珪酸塩、炭酸塩、硫酸塩等を用いることができる。キレートビルダーとしては、ジグリコール酸、オキシカルボン酸塩、EDTA（エチレンジアミン四酢酸）、DTPA（ジエチレントリアミン六酢酸）、クエン酸等を必要に応じて使用することができる。

【0030】

また、本発明の洗剤組成物は、本発明の特定の配合比で配合された重合体組成物を用いて、その他の上述の添加剤を配合してなる事が好ましい。具体的には、その重合体組成物は、カルシウムイオン捕捉能が0.45以上である重合体Aと、高硬度水下におけるクレー分散能が0.65以上である重合体Bを、重量比で $A/B = 20/80 \sim 95/5$ の比率で混合してなる事が好ましい。また、別途、洗剤組成物を製造する時に上記重合体Aと重合体Bが所定の配合割合になる様に、その配合量をそれぞれ工夫して洗剤組成物としてもよい。

【0031】

（その他の用途）

具体的には、本発明の特定の物性を示す重合体組成物は、以下に示す、無機顔料分散剤、水処理剤、繊維処理剤、等の用途に用いる事ができる。これらは好ましい実施形態の例である。

【0032】

（無機顔料分散剤）

本発明における、上記重合体組成物を含んでなることを特徴とする無機顔料分散剤は、好ましくは本発明の重合体組成物からなり、必要に応じて、他の配合剤として、縮合リン酸およびその塩、ホスホン酸およびその塩、ポリビニルアルコールを用いても良い。

【0033】

本発明の無機顔料分散剤中における、本発明の重合体組成物の含有量は、特に限定されるものではないが、好ましくは、5-100重量%である。また性能、効果に影響しない範囲で、公知の水溶性重合体を含んでいてもよい。

【0034】

何れの場合においても、この分散剤は、紙コーティングに用いられる重質ないしは軽質炭酸カルシウム、クレイの無機顔料の分散剤として良好な性能を発揮する。例えば、本発明の無機顔料分散剤を無機顔料に少量添加して水中に分散することにより、低粘度でしかも高流動性を有し、かつ、それらの性能の経日安定性が良好な、高濃度炭酸カルシウムスラリーのような高濃度無機顔料スラリーを製造することができる。

【0035】

本発明の無機顔料分散剤の使用量は、無機顔料100重量部に対して0.05~2.0重量部が好ましい。使用量が0.05部より少ないと、十分な分散効果が得られず、逆に2.0重量部を超えると、もはや添加量に見合った効果が得られず経済的にも不利となる恐れがあるため好ましくない。

【0036】

(水処理剤)

本発明における、上記重合体組成物を含んでなることを特徴とする水処理剤は、好ましくは、本発明の重合体組成物からなり、必要に応じて、他の配合剤として、重合リン酸塩、ホスホン酸塩、防食剤、スライムコントロール剤、キレート剤を配合した組成物とすることもできる。いずれの場合でも、冷却水循環系、ボイラー水循環系、海水淡水化装置、パルプ蒸解釜、黒液濃縮釜等でのスケール防止に有用である。また、性能、効果に影響しない範囲で公知の水溶性重合体を含んでもよい。

【0037】

(繊維処理剤)

本発明における、上記重合体組成物を含んでなることを特徴とする繊維処理剤は、染色剤、過酸化物および界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1つと、本発明の上記重合体組成物を含む。本発明の繊維処理剤における本発明の重合体組成物の含有量は、特に限定されるものではなく。好ましくは、1-100重量%である。より好ましくは、5-100重量%である。性能、効果に影響しない範囲で公知の水溶性重合体を含んでいてもよい。しかし、物性を考慮し、繊維処理剤中の、重合体成分としては、好ましくは、本発明の重合体組成物からなる、繊維処理剤の形態がより好ましい。

【0038】

以下に、より実施形態に近い形での、本発明の繊維処理剤の配合例を示す。この繊維処理剤は、繊維処理における精練、染色、漂白、ソーピングの工程で使用することができる。染色剤、過酸化物および界面活性剤としては繊維処理剤に通常使用されるものが挙げられる。

【0039】

上記共重合体と、染色剤、過酸化物および界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1つとの配合比率は、たとえば、繊維の白色度、色むら、染色けんろう度の向上のためには、繊維処理剤純分換算で、本発明の重合体組成物1重量部に対して、染色剤、過酸化物および界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1つを0.1~100重量部という割合で配合された組成物を繊維処理剤として用いることが好ましい。

【0040】

例えば、上記純分換算で配合された繊維処理剤の所定濃度の水溶液状態が、本発明の繊維処理剤の実施形態の好ましい一つである。使用形態、使用目的により、その所定の濃度を定めることができる。特に限定されるものではない。

【0041】

本発明の繊維処理剤を使用できる繊維は特に限定されないが、たとえば、木綿、麻等のセルロース系繊維、ナイロン、ポリエステル等の化学繊維、羊毛、絹糸

等の動物性繊維、人絹等の半合成繊維およびこれらの織物および混紡品が挙げられる。

【0042】

本発明の繊維処理剤を精練工程に適用する場合は、本発明の共重合体と、アルカリ剤および界面活性剤とを配合することが好ましい。漂白工程に適用する場合は、本発明の共重合体と、過酸化剤と、アルカリ性漂白剤の分解抑制剤としての珪酸ナトリウム等の珪酸系薬剤とを配合するのが好ましい。

【0043】

上記の本発明の重合体組成物を用いた、各種用途については、実施例において、その効果を確認しており、本発明の重合体組成物の実施形態として、非常に好ましい事がわかった。

【0044】

〔特定の作用を有する重合体の製造方法〕

本発明におけるカルシウムイオン捕捉能0.40以上且つ高硬度水下におけるクレー分散能が0.60以上となる物性を示す重合体組成物の製造方法は、好ましくはカルシウムイオン捕捉能が0.45以上である重合体Aと高硬度水下におけるクレー分散能が0.65以上である重合体Bを重量比でA/B=20/80~95/5の比率で混合して製造することである。

【0045】

重合体Aは、カルシウムイオン捕捉能が0.45以上、好ましくは0.47以上さらに好ましくは、0.49以上となる物性を有する重合体であり、非常に高いカルシウムイオン捕捉能を有することを特徴とする。該重合体Aは、上記パラメータを満たせば、特に限定されるものではないが、好ましくは水溶性ポリカルボン酸系重合体であり、特に好ましくはマレイン酸系重合体、マレイン酸/アクリル酸系共重合体等である。

【0046】

重合体Bは、高硬度水下におけるクレー分散能が0.65以上、好ましくは0.70以上、さらに好ましくは0.8以上、最も好ましくは0.9以上となる物性を有する重合体であり、非常に高い高硬度水下におけるクレー分散能を有する

ことを特徴とする。該重合体Bは、上記パラメータを満たせば、特に限定されるものではないが、好ましくは水溶性ポリカルボン酸系重合体であり、特に好ましくはアクリル酸系重合体、メタクリル酸系重合体、或はスルホン酸基を含有する単量体とアクリル酸との共重合体、スルホン酸基を含有する単量体とメタクリル酸との共重合体等である。

【0047】

そして、これらの重合体Aと重合体Bを重量比で $A/B = 20/80 \sim 95/5$ の比率で混合することにより、本発明のカルシウムイオン捕捉能0.40以上より好ましくは0.43以上、より好ましくは0.45以上、且つ高硬度水下におけるクレ－分散能が0.60以上、より好ましくは0.65以上、さらに好ましくは0.7以上、最も好ましくは、0.74以上である重合体組成物を製造することができる。重合体Aが20重量%未満では、目的とする重合体において、十分なカルシウムイオン捕捉能が得られず好ましくない。また重合体Bが5重量%未満では、目的とする重合体において、十分な高硬度水下におけるクレ－分散能を得ることができず好ましくない。所定の目的となる重合体組成物が得られる様に、その配合比を設定すればよい。

【0048】

本発明の重合体組成物は、その物性上、カルシウムイオン捕捉能が0.45以上である重合体Aと、高硬度水下におけるクレ－分散能が0.65以上である重合体Bからなる事が好ましい。しかし本発明の重合体組成物の効果を阻害しない範囲において、上述の洗浄作用を示す物性値を持たない、例えば公知のポリカルボン酸等の水溶性重合体等を含む事ができる。

【0049】

その含有量は、特に限定することはないが、本発明の重合体組成物を100重量%とした時に、本発明のカルシウムイオン捕捉能が0.45以上である重合体Aと、高硬度水下におけるクレ－分散能が0.65以上である重合体Bの合計量が30-100重量%となる様に他の水溶性重合体を配合する事が好ましい。より好ましくは、重合体Aと重合体Bの合計量の含有量が、50-100重量%である。さらに好ましくは、60-100重量%である。最も好ましくは、70-

100重量%である。

【0050】

本発明の特定物性を示す、重合体Aと重合体Bの本発明の重合体組成物中の配合割合が低ければ、すなわち30%未満であれば、重合体組成物として、カルシウムイオン等の硬度成分を補足する作用、泥汚れすなわち無機粒子（クレー）に対する分散作用の両者を同時に満たすことが困難になる。

【0051】

特に、高硬度の水下における洗浄力を持たせることが困難になる。よって、上述の組成比になる様に本発明の重合体組成物を得ること、配合することは、その重合体組成物を用いてなる本発明の洗剤組成物が良好な洗浄力を持つために、好ましい実施形態である。よってより好ましい実施形態としては、本発明の重合体組成物は、上述の重合体Aと重合体Bからなる事である。

【0052】

なお、本発明の高硬度の水下とは、具体的には、以下の実施例に示す様に、カルシウムイオン濃度が、炭酸カルシウム換算で200ppmの条件の水溶液試験液の事である。

【0053】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、「%」は「重量%」を示す。

【0054】

（物性測定方法）

まず、本発明において根幹をなす重要なパラメータであるカルシウムイオン捕捉能及び高硬度水下におけるクレー分散能の測定方法を記載する。また、参考のため、使用する重合体の重量平均分子量を測定したので、重量平均分子量の測定方法についても併せて記載する。

【0055】

＜カルシウムイオン捕捉能＞

①まず、検量線用カルシウムイオン標準液として、塩化カルシウム2水和物を

用いて、 0.01mol/l 、 0.001mol/l 、 0.0001mol/l の水溶液をそれぞれ50g調製し、4.8%NaOH水溶液でpHを9~11の範囲に調製し、さらに 4mol/l の塩化カリウム水溶液（以下4M-KCl水溶液と略す）を1mlを添加した後、マグネチックスターラーを用いて十分に攪拌して検量線用サンプル液を作成した。また、試験用カルシウムイオン標準液として、同じく塩化カルシウム2水和物を用いて、 0.0012mol/l の水溶液を必要量（1サンプルにつき50g使用）調製した。

【0056】

②次いで、100ccビーカーに試験サンプル（重合体）を固形分換算で10mg秤量し、①で調製した試験用のカルシウムイオン標準液50gを添加しマグネチックスターラーを用いて十分に攪拌した。さらに、検量線用サンプル液と同様に、4.8%NaOH水溶液でpHを9~11の範囲に調製し、4M-KCl水溶液を1mlを添加して試験用サンプル液を作成した。

【0057】

③このようにして作成した検量線用サンプル液、試験用サンプル液を、オリオン社製イオンアナライザーEA920を用いて、オリオン社製カルシウムイオン電極93-20により測定を行った。

【0058】

④検量線及び試験用のサンプル液の測定値から、サンプル（重合体）が捕捉したカルシウムイオン量を計算により求め、その値を重合体固形分1g当りの捕捉量を炭酸カルシウム換算のg数で表わし、この値をカルシウムイオン捕捉能値とした。

【0059】

<高硬度水下におけるクレ－分散能>

①まず、グリシン67.56g、塩化ナトリウム52.6g、 1mol/l のNaOH水溶液60mlにイオン交換水を加えて600gとしたグリシン緩衝溶液を調整した。

【0060】

②塩化カルシウム2水和物を0.3268g、①の調整液60gを取って、純

水を加えて 1 0 0 0 g とし、分散液を調整した。また、固形分換算で 0. 1 % の重合体水溶液を調整した。

【0 0 6 1】

③約 3 0 c c の実験に用いる一般的な試験管に、J I S 試験用粉体 I, 8 種（関東ローム，微粒：日本粉体工業技術協会）のクレー 0. 3 g を入れ、②で調整した分散液 2 7 g、同じく②で調整した固形分換算で 0. 1 % の重合体水溶液 3 g を添加した。この時、試験液のカルシウム濃度は炭酸カルシウム換算 2 0 0 p p m となっている。

【0 0 6 2】

④試験管をパラフィルムで密封した後、クレーが全体に分散するように軽く振り、らに上下に 2 0 回振った。この試験管を直射日光の当たらないところに 2 0 時間静置した後、分散液の上澄みをホールピペットで 5 m l 採取した。

【0 0 6 3】

⑤この液を UV 分光器を用いて、波長 3 8 0 n m の条件で、1 c m のセルで吸光度（A B S）を測定し、この値を高硬度水下におけるクレー分散能値とした。

【0 0 6 4】

<重量平均分子量（Mw）の測定方法>

①G P C（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により測定した。測定に用いたカラムは G - 3 0 0 0 P W X L（東ソー製）であり、移動相はリン酸水素二ナトリウム 1 2 水和物 3 4. 5 g 及びリン酸二水素ナトリウ 2 水和物 4 6. 2 g（何れも試薬特級、以下測定に用いる試薬は全て特級を使用）に純水を加えて全量を 5 0 0 0 g とし、その後 0. 4 5 ミクロンのメンブランフィルターで濾過した水溶液を用いた。

【0 0 6 5】

②ポンプは L - 7 1 1 0（日立製）を使用し、移動相の流量を 0. 5 m l / m i n に設定して、検出器としては UV で波長 2 1 4 n m（ウォータース製 モデル 4 8 1 型）とした。その際、カラム温度は 3 5 ℃一定とした。

【0066】

③さらに検量線としては、ポリアクリル酸ナトリウム標準サンプル（創和科学製）を用い、これらにより重合体の重量平均分子量を測定した。

【0067】

（参考例）

参考例では、本発明の重合体組成物の成分である特定の物性を持つ重合体A及び重合体Bについて製造を行った。

【0068】

（参考例1）

重合体Aとして、モル比で50／50であるマレイン酸／アクリル酸重合体A1を製造した。

【0069】

即ち、温度計、攪拌機、及び還流冷却器を備えた容量2.5リットルのSUS製セパラブルフラスコにイオン交換水（以下純水と記す）を132.8g、48%水酸化ナトリウム水溶液（以下48%NaOHと記す）400g、及び無水マレイン酸（以下無水MAと記す）235.2gを初期仕込し、攪拌下、該水溶液を沸点還流状態まで昇温した。次いで、攪拌下、還流状態を維持しながら、80%アクリル酸水溶液（80%AAと記す）216gを重合開始から180分間に渡って、35%過酸化水素水溶液57.6gを重合開始から90分間に渡って、15%過硫酸ナトリウム水溶液（以下15%NaPSと略す）96g、及び純水160gを重合開始90分後から190分後まで100分間に渡って、それぞれ別々の滴下ノズルから連続的に均一速度で滴下した。さらに全ての滴下終了後30分間に渡って、沸点還流状態を維持して、重合を完了した。

【0070】

重合終了後、pH及び濃度調製を行い、pH7.5、固形分濃度45%の重合体A1を得た。上記の通り重量平均分子量を測定したところ10000であった。

【0071】

また、重合体A1のカルシウムイオン捕捉能を前記の通り測定したところ、0

、 4 9 であり、本発明における重合体 A のパラメータを満たしていることが確認できた。なお、参考までに高硬度水下におけるクレ－分散能を測定したところ 0 . 0 9 であり、本発明の重合体 B としてのパラメータは満たしていなかった。

【 0 0 7 2 】

(参考例 2)

重合体 B として、低分子量のアクリル酸単独重合体 B 1 を製造した。

【 0 0 7 3 】

即ち、温度計、攪拌機、及び還流冷却器を備えた容量 2 . 5 リットルの SUS 製セパラブルフラスコに純水 5 6 0 g を初期仕込し、攪拌下、沸点還流状態まで昇温した。次いで、攪拌下、還流状態を維持しながら、3 6 0 g の 8 0 % A A 、及び 2 8 3 g の 4 8 % N a O H を重合開始から 2 4 0 分間に渡って、5 6 g の 1 5 % N a P S 及び 6 0 0 g の純水を重合開始から 2 5 0 分間に渡って、それぞれ別々の滴下ノズルから連続的に均一速度で滴下した。さらに全ての滴下終了後 3 0 分間に渡って、沸点還流状態を維持して、重合を完了した。

【 0 0 7 4 】

重合終了後、p H 及び濃度調製を行い、p H 7 . 5 、固形分濃度 4 5 % の重合体 B 1 を得た。同様に重量平均分子量を測定したところ 3 5 0 0 であった。

【 0 0 7 5 】

また、重合体 B 1 の高硬度水下におけるクレ－分散能を測定したところ 0 . 9 0 であり、本発明における重合体 B のパラメータを満たしていることが確認できた。なお、参考までにカルシウムイオン捕捉能を測定したところ 0 . 3 6 であり、本発明の重合体 A としてのパラメータは満たしていなかった。

【 0 0 7 6 】

(実施例)

実施例では、参考例で得られた重合体 A 1 を及び重合体 B 1 を用いて、これらを混合して、本発明の重合体組成物を製造した。そして得られた重合体組成物のカルシウムイオン捕捉能及び高硬度水下におけるクレ－分散能を測定した。

【 0 0 7 7 】

(実施例 1)

重合体 A として参考例 1 で得られた重合体 A 1 を乾燥して得られた粉末 3 g と、重合体 B として参考例 2 で得られた重合体 B 1 を乾燥して得られた粉末 7 g とを乳鉢に入れ、乳棒で完全に均一になるまで混合した。このようにして、A/B の重量比が 3 0 / 7 0 である重合体組成物 1 を製造した。

【0 0 7 8】

重合体組成物 1 のカルシウムイオン捕捉能を測定したところ 0. 4 5 であり、また高硬度水下におけるクレ－分散能 0. 6 5 であった。従って、本実施例の重合体組成物 1 は、本発明における重合体組成物のパラメータを満たしていることが確認できた。

【0 0 7 9】

(実施例 2)

重合体 A として参考例 1 で得られた重合体 A 1 を乾燥して得られた粉末 7 g と、重合体 B として参考例 2 で得られた重合体 B 1 を乾燥して得られた粉末 3 g とを乳鉢に入れ、乳棒で完全に均一になるまで混合した。このようにして、A/B の重量比が 7 0 / 3 0 である重合体組成物 2 を製造した。

【0 0 8 0】

重合体組成物 2 のカルシウムイオン捕捉能を測定したところ 0. 4 1 であり、また高硬度水下におけるクレ－分散能 0. 7 5 であった。従って、本実施例の重合体組成物 2 は、本発明における重合体組成物のパラメータを満たしていることが確認できた。

【0 0 8 1】

< 洗剤組成物としての評価 >

次に、実施例 1 と 2 で得られた重合体 A と重合体 B を配合して得られた、上記の重合体組成物 A あるいは重合体組成物 B を配合してなる洗剤組成物評価した。具体的には、以下の様に洗浄力を測定した。比較として、重合体 A からなる同様な洗剤組成物、重合体 B からなる洗剤組成物の洗浄力を測定した。

【0 0 8 2】

< 洗浄能 >

①まず、洗浄力試験を行うための人工汚染布及び未汚染布を作成した。即ち、

ミリスチン酸 8. 3 部、オレイン酸 8. 3 部、トリステアリン 8. 3 部、トリオレイン 8. 3 部、ステアリン酸コレステロール 1. 1 部、パラフィンワックス（融点 4 8 ~ 5 0 ℃）5. 5 部、スクワレン 5. 5 部、コレステロール 4. 4 部、カーボブラック 0. 6 部、及び J I S 試験用粉体 I, 8 種（関東ローム，微粒：日本粉体工業技術協会）のクレー 4 9. 7 部からなる人工汚垢を調製し、この人工汚垢を四塩化炭素中に分散させた汚垢液に、洗濯科学協会より入手した J I S - L 0 8 0 3 綿布（金巾 3 号）の白布を人工汚垢液をさせた後、乾燥、切断することにより、1 0 c m × 1 0 c m の汚染布を作成した。また、この入手した白布を、汚染せずそのまま 1 0 c m × 1 0 c m に切断することにより未汚染布を作成した。そして、これら汚染布及び未汚染布を、予め日本電色工業社製の測色色差計 ND - 1 0 0 1 D P 型を用いて、白色度を反射率にて測定した。

【 0 0 8 3 】

②次に、洗剤組成物を調製した。即ち、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム（C = 1 1. 5）2 0 部、ラウリル硫酸ナトリウム 5 部、ポリオキシエチレンアルキルエーテル（C = 1 2, E O = 8）1 5 部、ゼオライト A 4 粉末 2 0 部、炭酸ナトリウム 2 0 部、1 号珪酸ナトリウム 5 部、酵素（プロテアーゼ）1. 5 部、香料 1. 5 部、及び重合体 1 2 部からなる粉末状の洗剤組成物を得た。

【 0 0 8 4 】

③さらに洗濯水として、カルシウムイオン水を調製した。即ち、塩化カルシウム 2 水和物 1 4. 7 g を純水に溶解させて全量 5 0 0 0 g として、炭酸カルシウム換算で 5 0 p p m である洗濯水を調製し、2 5 ℃に保持した。

【 0 0 8 5 】

④ 2 5 ℃一定の条件下、ターゴットメータのポットに、③で調製した洗濯水を 1 リットル、②で調製した洗剤組成物を 1. 3 g、さらに①で作成した汚染布 5 枚、未汚染布 5 枚を投入した後、1 0 0 r p m で 1 0 分間ターゴットメータを作動させて、洗浄した。その後、③で調製した洗濯水を用いて、3 分間のすすぎを 2 回、同様にターゴットメータを用い 1 0 0 r p m で行った。

【0086】

⑤洗濯後、布を乾燥し、アイロンをあてて皺を伸ばした後、上記測色色差計にて再度、洗浄後の汚染布の白色度を反射率にて測定を行なった。

【0087】

⑥以上の測定結果から下式により洗浄率を求め、洗浄能値とした。

【0088】

$$\text{洗浄率} = (\text{洗浄後の反射率} - \text{洗浄前の反射率}) / (\text{白布の反射率} - \text{洗浄前の反射率}) \times 100$$

＜洗剤組成物としての評価結果＞

本発明の重合体組成物Aを用いた、洗剤組成物の洗浄能値（上記で定義した）は、83であった。また、本発明の重合体組成物Bを用いた、洗剤組成物の洗浄能値は、85であった。比較として、用いた、重合体Aを用いた洗剤組成物の洗浄能値は、62であった。同様に、重合体Bを用いた洗剤組成物の洗浄能値は、64であった。

【0089】

これにより、本発明の、重合体組成物を用いた洗剤組成物は、非常に優れた洗浄能を有していることがわかった。

【0090】

＜無機分散剤としての評価＞

また、本発明で得られた重合体組成物において、重合体組成物を含むことを特徴とする無機顔料分散剤としての評価を行うため、次に示す通りの方法によりB型粘度計を用いて無機顔料分散液の粘度の測定を行った。（分散性能の評価である。

【0091】

＜分散液の調整＞

①まず、固形分換算で10%の共重合体水溶液を調整した。

【0092】

②次に、600mlのポリ容器に超純水150gを入れ、特殊機化工業製のTKホモミクサー（攪拌部はラボディスパーMR-L型を使用）を用い、1000

r p mで攪拌しながら、軽質炭酸カルシウム70 g、重質炭酸カルシウム105 g及びアルファコート175 gをこの順で徐々に添加した。添加中、顔料が分散しにくくなれば10%の共重合体水溶液を適宜加えた。

【0093】

③すべての顔料を添加後、10%の共重合体水溶液が総量で10.5 gになるよう加え、3000 r p mでさらに15分間攪拌した。

【0094】

④攪拌後、25℃の恒温槽に30分入れ、その後B型粘度計を用いて3分間ローターを回転させて粘度を測定した。

【0095】

＜無機顔料分散剤としての評価結果＞

本発明の重合体組成物Aを用いた、無機顔料分散液の粘度は650 c p sであった。83であった。また、本発明の重合体組成物Bを用いた、同様の粘度は850 c p sであった。重合体Bを用いた粘度は5500 c p sであった。これにより、本発明の、重合体組成物を用いた無機顔料分散剤は、優れた分散性能を有していることがわかった。なお、650 c p sは、650センチポイズの事である。つまり6.5ポイズである。1ポイズが約0.1 Pa・sであるから、上記の650 c p sは、約0.65 Pa・sである。すなわち約650 mPa・sである。

【0096】

＜スケール防止剤としての評価＞

本発明で得られた重合体組成物において、本発明の重合体組成物を含むことを特徴とする水処理剤としての評価を行うため、次に示す通りの方法により炭酸カルシウムスケール防止能の測定を行った。

【0097】

＜炭酸カルシウムスケール防止能＞

①まず、塩化カルシウム2水和物の1.56%水溶液及び3%の炭酸水素ナトリウム水溶液、0.02%の重合体組成物の水溶液を調整した。

【0098】

②次に、容量225mlのガラス瓶に純水を170g入れ、1.56%塩化カルシウム2水和物水溶液を10g、0.02%重合体組成物の水溶液3gを混合し、さらに炭酸水素ナトリウム水溶液10g及び塩化ナトリウムを7gを加えて、全量を200gとした。

【0099】

③得られた炭酸カルシウム530ppmの過飽和水溶液を密栓して70℃で加熱処理を行った。

【0100】

④冷却した後、沈殿物を0.1μmのメンブランフィルターで濾過し、濾液をJISのK0101に従い、分析を行った。

【0101】

⑤以上の測定結果から下式により炭酸カルシウムスケール抑制率(%)を求めた。

【0102】

$$\text{スケール抑制率}(\%) = [(C - B) / (A - B)] \times 100$$

ただし、A：試験前の液中に溶解していたカルシウム濃度(%)

B：共重合体無添加液中でのカルシウム濃度(%)

C：試験後濾液中のカルシウム濃度(%)

その結果、本発明の重合体組成物Aを用いたスケール防止剤のスケール防止能は、72%であった。また、重合体組成物Bを用いたスケール防止剤のスケール防止能は、74%だった。いずれも、良好なスケール防止能を示し、水処理剤としても有効に使用できる事がわかった。

【0103】

また、本発明で得られた重合体組成物を含むことを特徴とする繊維処理剤としての評価を行うため、次に示す通りの方法により漂白試験を行った。

【0104】

<漂白試験>

①まず、繊維処理剤液を調製した。即ち、塩化カルシウム2水和物を純水に溶

解して、炭酸カルシウム換算で 5 0 p p m となるように調製した水 1 リットル中に、過酸化水素 1 0 g、水酸化ナトリウム 2 g、3 号珪酸ナトリウム 5 g 及び重合体組成物 2 g を溶解させた。

【0 1 0 5】

②次に、精練した綿天竺製ニットを、浴比 1 / 2 5 で、温度 8 5 ℃条件下、3 0 分 間漂白を行った。

【0 1 0 6】

③漂白後、布の風合い及び白色度について評価した。布の風合いは官能検査法により、ソフト、ややハード、かなりハードの 3 段階にて評価した。白色度は、洗浄能評価で用いた測色色差計により評価した。

【0 1 0 7】

その結果、本発明の重合体組成物 A を用いた繊維処理剤の風合いはソフトで、白色度は、8 5 であった。重合体組成物 B を用いた繊維処理剤の風合いはソフトで、白色度は、8 0 であった。一方、重合体 B からなる繊維処理剤の風合いはややハードで、白色度は、6 6 であった。

【0 1 0 8】

これにより、本発明の重合体組成物を用いた繊維処理剤は、良好な漂白性能を示す事がわかった。

【0 1 0 9】

【発明の効果】

以上より、0. 4 5 以上のカルシウムイオン捕捉能を有することを特徴とする重合体 A 及び 0. 6 0 以上の高硬度水下におけるクレ－分散能を有することを特徴とする重合体 B を特定比率、即ち、重量比で $A/B = 20/80 \sim 95/5$ の比率で混合することにより、従来得られなかった重合体組成物、即ち、カルシウムイオン捕捉能、高硬度水下におけるクレ－分散能双方に非常に優れる重合体組成物を得ることができた。

【0 1 1 0】

従って、上記カルシウムイオン捕捉能 0. 4 0 以上且つ高硬度水下におけるクレ－分散能が 0. 6 0 以上である重合体組成物を配合してなる本発明による洗剤

組成物は、低硬度水では勿論、高硬度水下においても非常に優れた洗浄力を発揮する。

【 0 1 1 1 】

同様に、無機顔料分散剤や水処理剤や繊維処理剤としても優れていることがわかった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 洗剤組成物として、特に高硬度水下において、非常に高い洗浄力を有する特定の重合体を含むしてなる洗剤組成物を提供する。及び、それぞれ異なる特定の機能を有することを特徴とする2種の重合体を組み合わせることにより得られることを特徴とする該重合体の製造方法を提供する。

【解決手段】 カルシウムイオン捕捉能0.40以上且つ高硬度水下におけるクレー分散能が0.60以上である物性を示す重合体組成物を用いる。好ましくは該重合体組成物は、少なくとも、カルシウムイオン捕捉能が0.45以上である重合体Aと高硬度水下におけるクレー分散能が0.65以上である重合体Bを重量比で $A/B = 20/80 \sim 95/5$ の比率で混合して重合体組成物である。また、この重合体組成物を用いてなる洗剤組成物は、高硬度の水下でも良好な洗浄力を有する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004628]

1. 変更年月日	1991年 6月11日
[変更理由]	名称変更
住 所	大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
氏 名	株式会社日本触媒